

自動車用酸素センサ電極表面反応に関する量子化学的研究

著者	伊藤 みほ
号	51
学位授与番号	3681
URL	http://hdl.handle.net/10097/37349

氏 名	いとう みほ 伊 藤 み ほ
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成18年9月13日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	自動車用酸素センサ電極表面反応に関する量子化学的研究
指 導 教 員	東北大学教授 宮本 明
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 宮本 明 東北大学教授 浅井 圭介 東北大学教授 滝澤 博胤

論文内容要旨

第1章 自動車用酸素センサの原理と特徴

自動車用酸素センサは、酸素の電極表面への吸着に起因する起電力を測定し、Nernst の式から酸素濃度を算出することで、エンジンから排出されるガス中の酸素濃度をセンシングし、空燃比制御へとフィードバックする。今後ますます厳しくなる排出ガス規制に対応するためには、センサ電極の高精度化が必要であるが、排出ガスが複成分なために表面反応が複雑であり、また空燃比によって電極表面の被覆率や排出ガスの各成分濃度が変化するため、酸素センサの電極表面反応については未解明な部分が多い。

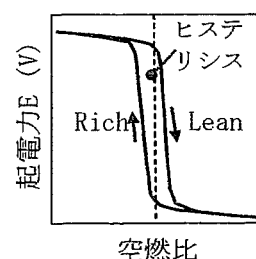


図 1. センサ出力のヒステリシス

さらに、センサ出力特性には、図 1 に示すようなヒステリシスの問題がある。これは、Rich⇌Lean 雰囲気の変動に伴う応答時間の遅れによるもので、センシング精度を向上させる上で大きな問題となっている。この要因としては、①センサ拡散層における排出ガスの拡散速度差、②排出ガスの電極表面反応の非可逆性(吸着、脱離、表面酸素の消費など) であると言われている。しかしながら、特に②の排出ガスの電極表面反応がヒステリシスに及ぼす影響については未だ系統だった研究がなされていない。

本研究では、酸素センサ電極表面反応について、電極種、排出ガス種や共存ガス種、添加元素、温度などがセンサ出力やヒステリシスに与える影響を計算化学を用いて理論的に解明し、実践的に開発に反映可能な設計指針を得ることを目的に研究を行った。

第2章 研究手法

センサ電極表面への排出ガスの吸着エネルギー評価や電子状態解析には密度汎関数法(DFT 法)、センサ使用温度での排出ガスの電極表面反応解析には、温度の影響を考慮して動的特性解析が可能な第一原

理分子動力学法(*ab initio* MD 法)を用いた。

第3章 センサ電極表面反応のモデル化と NO ガスの吸脱着現象の解析

酸素雰囲気の変化を模擬したセンサ電極表面反応モデルを提案し、その妥当性について NO ガスを例として DFT 法、*ab initio* MD 法を用いた検討を行った。NO 分子は Rich 雰囲気では、電極表面に分子状吸着し、吸着エネルギーは 251kJ/mol であった。一方、Lean 雰囲気では、NO₂ として吸着し、吸着エネルギーは 120kJ/mol に減少した。これらの計算結果は、酸素被覆率によって NO 挙動や吸着エネルギーが変化するという従来の研究結果と良く一致し、本研究で提案した電極表面反応モデルの妥当性が裏付けられた。

さらに、これらの計算結果をもとに、酸素雰囲気の異なるセンサ電極表面での NO ガスの挙動を図2のように模式的に示す。図 2(a) の Rich 雰囲気では、酸素吸着サイトに NO が吸着し、図 2(b) の Lean 雰囲気では、吸着酸素と反応して NO₂ 吸着することを明らかにした。

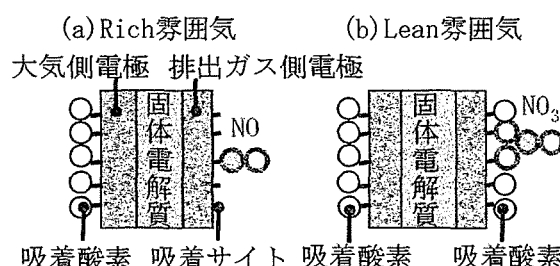


図 2. センサ電極表面での NO ガスの挙動

第4章 フロントセンサ電極表面における排出ガス各成分の吸脱着現象

酸素雰囲気の異なる電極表面における排出ガス各成分(NO、CO、CH₄、H₂)の挙動を解析した。図3に DFT 法により評価した酸素雰囲気による排出ガス分子の電極への吸着エネルギーを示す。吸着エネルギーの大きさを比較すると、Rich 雰囲気では NO>CO>O₂>H₂>CH₄ であるのに対し、Lean 雰囲気では NO>CH₄>H₂ となった。また、*ab initio* MD 法による実作動温度での解析において、CO は吸着酸素と反応して CO₂ を形成し、脱離する現象が観察された。このように、酸素雰囲気によってセンサ電極表面での排出ガス各成分の吸着性が異なることを明らかにした。

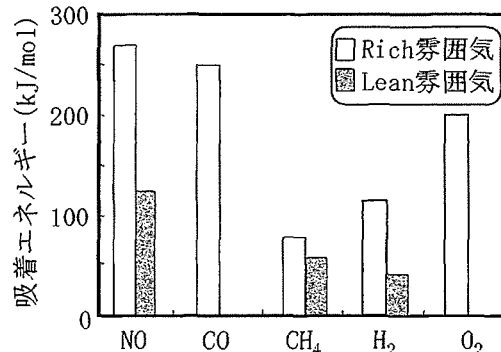


図 3. 酸素雰囲気による排出ガス分子の電極への吸着エネルギー

これらの結果をもとに、排出ガスの副反応が酸素センサ出力に及ぼす影響について検討した。Rich 雰囲気では NO、CO の吸着エネルギーが高く、吸着サイトを被毒すること、Lean 雰囲気では CO と吸着酸素が反応して吸着酸素を消費することがセンサ出力に影響を及ぼすことを明らかにした。

第5章 排出ガス複成分がセンサ出力特性に及ぼす影響

排出ガス複成分の電極表面反応を *ab initio* MD 法で解析し、第 3-4 章の結果と併せて、排出ガスの副反応がセンサ出力のヒステリシスに及ぼす影響を検討した。図 4 に Rich→Lean 変化過程における電極表

面での排出ガスの副反応の模式図を示す。図 4(a) の Rich 雰囲気では、NO、CO が吸着しており、Rich→Lean へとガス雰囲気が変化する過程で表面の吸着酸素量が増加し、起電力が減少する。図 4(b) の Rich→Lean への変化過程では、吸着サイトに酸素が吸着するが、NO は酸素吸着サイトを被毒し、CO が酸化により酸素を消費する。これらの影響により、図 1 に破線で示された起電力が低下する空燃比になっても、電極表面に未吸着サイトが存在し、表面酸素量が平衡量より少ないために起電力が減少しない。これにより、起電力が減少する空燃比が Lean 側にシフトすると考えられる。

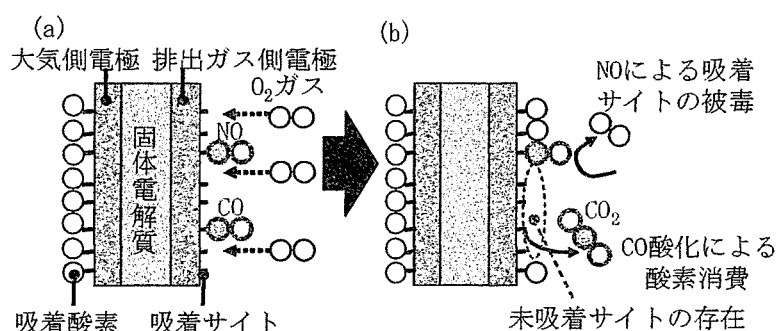


図 4. Rich→Lean 変化過程における電極表面での排出ガスの副反応

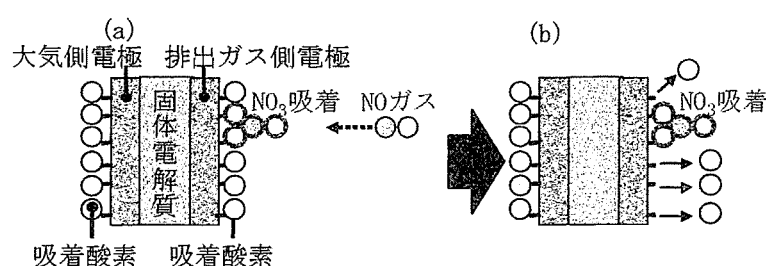


図 5. Lean→Rich 変化過程における電極表面での排出ガスの副反応

また、図 5 に Lean→Rich 変化過程における排出ガスの副反応の模式図を示す。図 5(a) の Lean 雰囲気では、吸着酸素と NO が反応し、NO₂ として電極に吸着する。図 5(b) の Lean→Rich 変化過程では、吸着酸素は脱離するが、NO₂ の電極からの脱離は困難であるために、図 1 に破線で示された起電力が増加する空燃比になっても、電極に吸着酸素が存在して起電力が増加しない。これにより、起電力が増加する空燃比が Rich 側にシフトすると考えられる。以上のことから、Rich→Lean 変化過程の Lean 側シフト、Lean→Rich 変化過程の Rich 側シフトにより、ヒステリシスが発生することを明らかにした。

第 6 章 リアセンサ電極表面での CO ガスの吸脱着現象の解析

リアセンサでは排出ガスの中で CO の割合が多く、搭載位置により温度が異なる。そこで、*ab initio* MD 法を用いて温度をパラメータとした解析を行い、リアセンサ出力のヒステリシスに与える影響について検討した。

電極表面にあらかじめ吸着させた CO 分子が、表面酸素と反応して CO₂ 分子として脱離するまでのステップ数と計算温度の関係を図 6 に示す。CO 酸化および CO₂ 脱離の速度と温度の

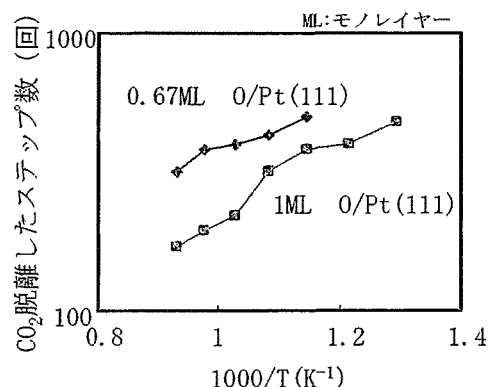


図 6. CO₂ 脱離ステップ数と温度の関係

相関が定量的に示された。また、酸素被覆率が高いほど、CO の酸化と CO₂ の脱離の速度が速いことが示された。第 5 章において CO は Rich→Lean 変化過程において CO 酸化により酸素を消費し、ヒステリシスに影響を及ぼすことを示した。この結果と図 6 を併せて考察すると、低温化による酸化反応の遅延と酸素被覆率が低い場合の酸化反応の遅延から、酸素センサの応答性が低下し、ヒステリシスのブロード化を引き起こすことが示唆された。

第 7 章 センサ電極への異種元素添加が排出ガ

ス吸着特性に及ぼす影響

第 5、6 章の結果より、センサ出力のヒステリシス低減には、NO、CO の吸着エネルギーの低減が有効であると考えられる。そこで、電極材料に異種元素 (Pb、Bi、In、Sn など) を添加し、異種元素が吸着特性に及ぼす影響を DFT 法で解析した。

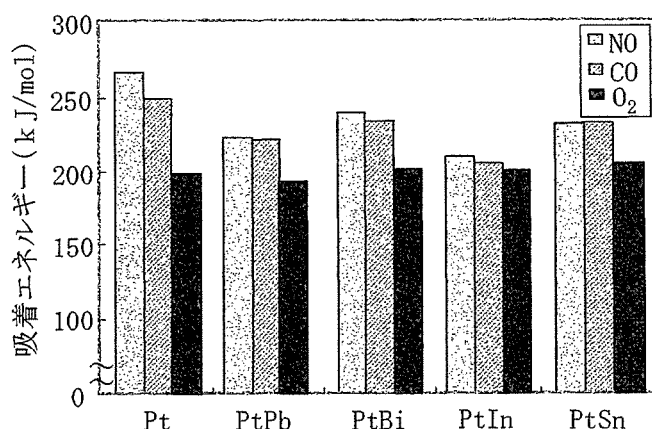


図 7 に、異種元素を添加した Pt 電極への排出

図 7. 異種元素添加 Pt 電極への排出ガス

ガス分子の吸着エネルギーの計算結果を示す。図

に示されるように、元素種によって、吸着エネルギーが変化し、In 添加によって、NO、CO、O₂ の吸着エネルギー差が最も小さくなることが明らかにされた。以上より、ヒステリシスの低減が期待できるセンサ電極材料として、In 添加 Pt を提案した。

第 8 章 総括

排出ガス種や共存ガス種の酸素センサ電極表面反応について検討し、温度や酸素被覆率の影響を系統的に調べた。酸素センサ出力に排出ガスが及ぼす影響は、Rich 雰囲気では吸着サイトの被毒、Lean 雰囲気では吸着酸素の消費や酸素脱離の阻害であることを分子レベルから示し、酸素センサ出力への影響を明らかにした。また、電極表面での排出ガスの副反応がヒステリシスに及ぼす要因を解析し、Rich 雰囲気での NO、CO の副反応による Lean 側シフトと、Lean 雰囲気での NO の副反応による Rich 側シフトが、ヒステリシスの要因であることを明らかにした。さらに、酸素センサのヒステリシスの低減が期待できる電極材料として、In 添加 Pt 電極を提案した。以上のように、本研究では量子論に基づき、従来未解明であった機構に関する知見に加え、実際のセンサ設計に反映可能な設計指針を得ることに成功した。

論文審査結果の要旨

本研究は、自動車用酸素センサ電極表面における排出ガスの副反応がセンサ出力特性に及ぼす影響を理論的に明らかにすることを目的として行われた。本論文は、「自動車用酸素センサ電極表面反応に関する量子化学的研究」と題し、以下の 8 章から成り立つ。

第 1 章では、酸素センサの概要説明の後、センサ電極の高精度化が必要とされていること、センサ出力にヒステリシス問題があることを述べた。センサ出力特性に排出ガスが及ぼす影響は大きいと考えられているため、排出ガスの副反応がセンサ出力特性に及ぼす影響を量子論的に明らかにすることの意義と既往の研究について述べ、本研究の目的を明確にしている。

第 2 章では、本研究で用いた計算方法について説明している。密度汎関数法、第一原理分子動力学法について、それらの特徴と理論について詳説している。

第 3 章では、密度汎関数法と第一原理分子動力学法を用い、本研究で提案したセンサ電極表面反応モデルの妥当性を実証した。さらに、酸素雰囲気異なるセンサ電極表面における NO ガス挙動を分子レベルから明らかにした。

第 4 章では、密度汎関数法と第一原理分子動力学法を用い、酸素雰囲気が異なるセンサ電極表面における排出ガス各成分の挙動について調べている。排出ガス各成分の吸着エネルギー解析結果から、Rich 雰囲気では NO、CO の吸着エネルギーが高く、吸着サイトを被毒すること、Lean 雰囲気では CO と吸着酸素が反応して吸着酸素を消費することがセンサ出力に影響を及ぼすことを明らかにした。

第 5 章では、第一原理分子動力学法を用い、センサ電極表面における排出ガス複成分の挙動について調べ、第 3-4 章の結果を併せて、センサ出力のヒステリシスに及ぼす影響について検討している。Rich→Lean 変化過程においては、NO、CO ガスの影響により、センサ出力が Lean シフトし、Lean→Rich 変化過程においては、NO ガスの影響により、センサ出力が Rich シフトすることを示し、ヒステリシスが発生するメカニズムを明らかにした。

第 6 章では、第一原理分子動力学法を用い、リアセンサ電極表面での CO ガス挙動について調べ、リアセンサ出力のヒステリシスに及ぼす影響について検討している。酸素被覆率と温度をパラメータとした解析結果より、低温化による酸化反応の遅延と酸素被覆率が低い場合の酸化反応の遅延から、酸素センサの応答性が低下し、ヒステリシスのブロード化を引き起こすことを示唆した。

第 7 章では、密度汎関数法を用い、ヒステリシス低減のためのセンサ電極材料について検討している。電極材料に異種元素 (Pb、Bi、In、Sn など) を添加し、異種元素が吸着特性に及ぼす影響について解析し、吸着エネルギー変化から、ヒステリシスの低減が期待できるセンサ電極材料として、In 添加 Pt を提案した。

第 8 章は、本論文の総括である。

以上、本論文は、量子論に基づき、従来未解明であったセンサ出力特性に関する分子レベルからの知見に加え、実際のセンサ設計に反映可能な設計指針を得ることに成功している。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。